

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001286742 A**

(43) Date of publication of application: **16.10.01**

(51) Int. Cl. **B01D 71/02**
B01D 69/12
C01B 3/56

(21) Application number: **2000107842**

(22) Date of filing: **10.04.00**

(71) Applicant: **MITSUBISHI HEAVY IND LTD**

(72) Inventor: **KOBAYASHI TOSHIRO**
TAKATANI HIDEAKI
NAKANO YOJI
KOBAYASHI KAZUTO

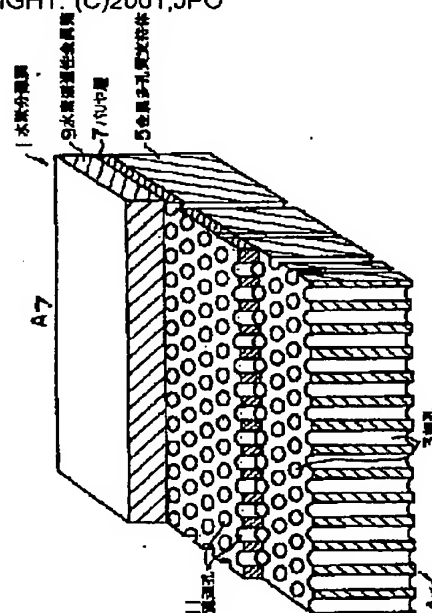
(54) **HYDROGEN SEPARATION MEMBRANE**

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hydrogen separation membrane which is almost free from the deterioration of permeability to hydrogen even when the membrane is used for a long time.

SOLUTION: The hydrogen separation membrane is of such a structure that a barrier layer 7 is formed between a metallic porous support 5 having a plurality of pores 3 and a hydrogen-permeable metallic foil 9. The barrier layer is formed of a high melting point metal with a melting point of 1,800°C or higher or one or more kinds of elements selected from the group consisting of Ti, Si, Al, Mg, Ca, Y, Zr and Hf and one or more kinds of elements selected from the group consisting of N, C, O and B. Further, the porosity of a ceramic to be used is 20% or below.



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Hydrogen separation membrane which is the hydrogen separation membrane which established a barrier layer between hydrogen permeability metallic foils for making metal porous support and hydrogen which have two or more fine pores penetrate, and is characterized by the melting point using a not less than 1800 ** refractory metal as the above-mentioned barrier layer.

[Claim 2] Hydrogen separation membrane, wherein it consisted of one or more sorts of elements chosen from a group of Ti, Si, aluminum, Mg, Ca, Y, Zr, and Hf, and one or more sorts of elements chosen from a group of N, C, O, and B and porosity uses ceramics which are 20% or less as the above-mentioned barrier layer.

[Claim 3] The hydrogen separation membrane according to claim 1 or 2 forming the above-mentioned barrier layer in a monolayer or a double layer.

[Claim 4] The hydrogen separation membrane according to any one of claims 1 to 3 providing further a metal layer which consists of Ag, Au, Pt, aluminum, Pd, and one or more sorts of elements chosen from a group of nickel between the above-mentioned metal porous support and a barrier layer or between the above-mentioned hydrogen permeability metallic foil and a barrier layer.

[Claim 5] The hydrogen separation membrane according to claim 4 forming the above-mentioned metal layer in a monolayer or two or more layers.

[Claim 6] The hydrogen separation membrane according to claim 4 or 5 forming thickness of the above-mentioned metal layer in 0.05-1 micrometer.

[Claim 7] The hydrogen separation membrane according to any one of claims 4 to 6 preparing both sides between the above-mentioned metal porous support and a barrier layer and between the above-mentioned hydrogen permeability metallic foil and a barrier layer the above-mentioned metal layer.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the hydrogen separation membrane applied to the manufacturing installation and refiner of high-purity-hydrogen gas.

[0002]

[Description of the Prior Art]From the former, in order to manufacture hydrogen of a high grade, hydrogen separation membrane is used for the power generation system combined with fuel cells, such as a manufacturing installation of high-purity-hydrogen gas. As shown in drawing 7, this conventional hydrogen separation membrane 101 sets the metal reinforcing plate which has much fine pores 103 in two or more [-fold], produces the metal porous support 105, and pastes the hydrogen permeability metallic foil 107 together to the surface of this metal porous support 105. When extracting hydrogen using this hydrogen separation membrane 101, After carrying out material gas invasion from the fine pores 103 by contacting the material gas of the high pressure force containing hydrogen to the metal porous support 105 side of the above-mentioned hydrogen separation membrane 101, with the hydrogen permeability metallic foil 107, only hydrogen can be made to be able to penetrate and hydrogen of a high grade can be obtained. However, when long term use of the above-mentioned conventional hydrogen separation membrane 101 was carried out, hydrogen permeation performance might fall, and the hydrogen permeation performance required of the power generation system etc. with which this hydrogen separation membrane 101 is used might not be satisfied.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]An object of this invention is to provide the hydrogen separation membrane to which hydrogen permeation performance cannot fall easily, even if an aforementioned problem is solved and it uses it during a long period of time.

[0004]

[Means for Solving the Problem]In order that hydrogen separation membrane concerning this invention may attain the above-mentioned purpose, it is the hydrogen separation membrane which established a barrier layer between metal porous support which has two or more circulating holes, and a hydrogen permeability metallic foil, and a refractory metal whose melting point is not less than 1800 ** is used for it as the above-mentioned barrier layer. When there is no above-mentioned barrier layer, in order that a hydrogen permeability metallic foil may contact metal porous support, a metallic component contained in a hydrogen permeability metallic foil, for example, Pd etc., is spread in metal porous support, and there is a possibility that hydrogen permeation performance of a hydrogen permeability metallic foil may fall. However, by making the above-mentioned barrier layer intervene between metal porous support and a hydrogen permeability metallic foil, it is lost that a metallic component contained in a hydrogen permeability metallic foil is directly spread in metal porous support, and degradation of hydrogen permeation performance can be prevented. Although the melting point of not less than 1800 ** is required about metal used as a barrier layer, 2200-3400 ** is still more preferred.

[0005]In one mode of hydrogen separation membrane concerning this invention. As the above-mentioned barrier layer, it consists of one or more sorts of elements chosen from a group of Ti, Si, aluminum, Mg, Ca, Y, Zr, and Hf, and one or more sorts of elements chosen from a group of N, C, O, and B, and porosity uses ceramics which are 20% or less. Ceramics can be conveniently used for the above-mentioned barrier layer besides a refractory metal. The more the above-mentioned porosity is low, it is desirable and, the more it is made into 20% or less, i.e., 0 to 20%. It is also possible to consider it as 20% or less as another mode exceeding 0%. The above-mentioned barrier layer is formed in a monolayer or a double layer in another mode of hydrogen separation membrane concerning this invention. When forming this barrier layer by methods, such as vacuum deposition, ion plating, and CVD, since there is a possibility that that grain boundary may serve as a defect and a crystal grows up to be a film growth direction, the grain boundary is also connected with a

membranous growth direction. And it depends for an existence place of the above-mentioned defect on a size of a crystal decided by construction material and film formation conditions. Therefore, since sizes of a crystal differ when laminating a film of a different kind to a thing whose a possibility that a defect will continue is high when making a film of the same kind laminate continuously, a possibility that a defect, i.e., a formation place of the grain boundary, will become discontinuous becomes large. For this reason, by making a barrier layer into multilayer structure, a continuation defect can decrease and degradation of hydrogen permeation performance can be controlled more than the increase of the nonproliferation effect by a barrier layer, and a monolayer.

[0006]And in another mode of hydrogen separation membrane concerning this invention, a metal layer which consists of Ag, Au, Pt, aluminum, Pd, and one or more sorts of elements chosen from a group of nickel is further provided between the above-mentioned metal porous support and a barrier layer or between the above-mentioned hydrogen permeability metallic foil and a barrier layer. By forming the above-mentioned metal layer, bonding strength of a barrier layer, metal porous support or a barrier layer, and a hydrogen permeability metallic foil improves substantially, and a possibility that leak etc. may occur under high voltage disappears. The above-mentioned metal layer is formed in a monolayer or two or more layers in another mode of hydrogen separation membrane concerning this invention. Thickness of the above-mentioned metal layer is formed in 0.05-1 micrometer in another mode of hydrogen separation membrane concerning this invention. The above-mentioned metal layer is prepared for both sides between the above-mentioned metal porous support and a barrier layer and between the above-mentioned hydrogen permeability metallic foil and a barrier layer in another mode of hydrogen separation membrane concerning this invention.

[0007]

[Embodiment of the Invention]A drawing is used for below and an embodiment of the invention is described to it in detail. Drawing 1 is the perspective view which cut a part of hydrogen separation membrane concerning the embodiment of this invention, and a sectional view according [drawing 2] to the A-A line of drawing 1. This hydrogen separation membrane 1 comprises the hydrogen permeability metallic foil 9 with which much fine pores 3 were formed in the surface side of the metal porous support 5 provided in the thickness direction by penetrating, the barrier layer 7 provided in the surface side of this metal porous support 5, and this barrier layer 7. The barrier layer 7 is not limited to the thing of a monolayer like drawing 2, but as shown in drawing 3, it may be formed in two-layer or three layers or more.

[0008]The above-mentioned metal porous support 5 is Fe alloys, such as plain steel and stainless steel, pure nickel, a Ni alloy, unalloyed ti, a Ti alloy, a Cr alloy, etc., and construction material the shape, The thing of various modes, such as what drilled the fine pores 3 by machining, punching, or etching, can be used for a wire gauze, a nonwoven fabric, a plate, or a pipe. It is allocated between the metal porous support 5 and the hydrogen permeability metallic foil 9, many circulating holes 11 are formed along the thickness direction, and the above-mentioned barrier layer 7 is formed with a refractory metal or ceramics with small porosity. As for this refractory metal, the melting point is not less than 1800 ** metal, for example, Zr, Mo, Ta, W, Cr, Hf, Nb, Ru, etc. are mentioned. The above-mentioned ceramics are compounds which consist of one or more sorts of elements chosen from the group of Ti, Si, aluminum, Mg, Ca, Y, Zr, and Hf, and one or more sorts of elements chosen from the group of N, C, O, and B, For example, TiN, TiC, TiO₂, TiB, Si₃N₄, SiC, SiO₂, AlN, aluminum₂O₃, MgO, CaO₂, AlSiO_x, Y₂O₃, ZrO₂, TiAlN, MgO-aluminum₂O₃, 2 MgO-SiO₂, etc. are mentioned. As for the thickness of the barrier layer 7, 0.5-20 micrometers is preferred.

[0009]Pd foil, the foil which consists of an alloy containing Pd, the foil of five group elements (V, Nb, Ta), and the foil which consists of an alloy containing these five group elements are preferred for the above-mentioned hydrogen permeability metallic foil 9. As a desirable example of this hydrogen permeability metallic foil 9, The alloy which consists of one or more sorts of metal chosen from the group which consists of Pd alloy, the alloy which consists of Pd and Ag, Y, and a rare earth element, and Pd, A monolayer or a cascade screen of the alloy of the alloy of 5 group element simple substances and two or more sorts of five group elements, five group elements, and eight group elements, such as nickel, Co, Pd, and Cu, five group elements, and the alloy metal of Ti, Mo, Ag, Au, and Cu, etc. is mentioned. The thickness of the hydrogen permeability metallic foil 9 is 0.5-20 micrometers.

[0010]How to produce a hydrogen-separation-membrane member using the above-mentioned hydrogen separation membrane 1 is explained. In producing the hydrogen-separation-membrane member which has monotonous type shape, the above-mentioned hydrogen separation membrane 1 is laid on top of the base plate which the slot for aeration or the hole opened, and it joins a peripheral part by soldering, diffused junction, sealweld, etc. In producing the thing of a juxtaductal type, the hydrogen separation membrane 1 is twisted around the periphery of the tubular base pipe which the air vent hole opened, and it performs sealweld to the peripheral part.

[0011]Drawing 4 and drawing 5 are the sectional views showing the hydrogen separation membrane 21 which formed the metal layer 13 between the above-mentioned hydrogen permeability metallic foil 9 and the metal porous support 5 in

addition to the barrier layer 7. This metal layer 13 is formed between the metal porous support 5 and the barrier layer 7 like drawing 5 between the hydrogen permeability metallic foil 9 and the barrier layer 7 like drawing 4. As shown in these figures, it may be a monolayer, but two or more layers of different construction material may be formed, and it may allocate in the both sides between the hydrogen permeability metallic foil 9 and the barrier layer 7 and between the metal porous support 5 and the barrier layer 7 further. The construction material of the metal layer 13 consists of Ag, Au, Pt, aluminum, Pd, and one or more sorts of elements chosen from the group of nickel. Even if the bonding strength of the above-mentioned barrier layer 7 and the hydrogen permeability metallic foil 9 or the bonding strength of the barrier layer 7 and the metal porous support 5 can be raised and differential pressure faces the use under large environment by this metal layer 13, a possibility that leak etc. may occur disappears.

[0012]

[Example] Hereafter, an example explains this invention still more concretely.

[Example 1] The hydrogen separation membrane 1 which established the barrier layer 7 between the hydrogen permeability metallic foil 9 and the metal porous support 5 was formed, it twisted around the tubular base pipe 23 shown in drawing 6, and the tubular hydrogen-separation-membrane member 25 was produced. After continuing passing the mixed gas which contained hydrogen in this hydrogen-separation-membrane member 25 under the temperature of 550 °C for 3000 hours, the amount of hydrogen permeation was measured, and relative evaluation was made as compared with the amount of hydrogen permeation before passing mixed gas. Although this result was shown in Table 1 and Table 2, when the relative value of the amount of hydrogen permeation after 3000-hour progress was 90 or more, O and in the case of 60-89, △ and the case of 59 or less were made into x in the judgment. Here, on the relation of the space of space, although the result of Example 1 was formally divided into Table 1 and Table 2, Table 2 follows Table 1. The construction material of the above-mentioned hydrogen permeability metallic foil 9, the barrier layer 7, and the metal porous support 5, the formation method of the barrier layer 7, porosity (defect density), and thickness are also doubled, and are shown in the following Table 1 and Table 2. The melting point of the element of Table 1 and Table 2 is shown below for reference. Zr – 1852 °C and Mo – 2617 °C and Ta – 1536 °C and Ti are 1670 °C and 1453 °C and Fe is [2998 °C and W / 3380 °C and Cr / aluminum of 1875 °C and nickel] 660 °C.

[0013]

[Table 1]

試料 番号	水素 透過性 金属箔	バリア層				金属 多孔質 支持体	水素透過量の変化 (相対値)		判定
		形成 方法	材質	気孔率 (%)	厚み (μm)		最初	3000h 経 過後	
本発明 材 1-1	Pd-Ag	熱CVD	TiN	7	10	ス テ ン レ ス 製 穴 あ き 板	100	100	○
1-2				15	10		100	73	△
1-3		イオン レーテ ィン グ		10	10		100	96	○
1-4				10	10		100	98	○
1-5		真 空 蒸 着		10	20		100	100	○
1-6				10	5		100	98	○
1-7				10	2		100	96	○
1-8				10	1		100	91	○
1-9				10	0.5		100	87	△
1-10			Zr	10	10		100	98	○
1-11			Mo	10	10		100	98	○
1-12			Ta	10	10		100	98	○
1-13			W	10	10		100	98	○
1-14			Cr	10	10		100	96	○
1-15			TiC	12	10		100	98	○
1-16			TiO ₂	11	10		100	98	○
1-17			TiB	13	10		100	98	○
1-18			S ₃ N ₄	12	10		100	98	○
1-19			SiO ₂	12	10		100	98	○
1-20			SiC	12	10		100	98	○
1-21			AlN	13	10		100	98	○
1-22			Al ₂ O ₃	11	10		100	98	○
1-23			MgO	12	10		100	98	○
1-24			CaO ₂	12	10		100	98	○
1-25		Y ₂ O ₃	12	10	100		98	○	
1-26		ZrO ₂	12	10	100		98	○	
1-27		HfO ₂	12	10	100		98	○	
1-28		AlSiO ₄	14	10	100		98	○	
1-29		ZrO ₂ ・SiO ₂	14	10	100		98	○	
1-30		純Pd	TiN	10	5		100	98	○
1-31		Pd-Y		10	5		100	96	○
1-32		純Nb		10	5		100	87	△
1-33		純V		10	5		100	96	○
1-34		純Ta		10	5		100	91	○
1-35		V-Ni		10	5		100	97	○
1-36		V-Ti		10	5		100	98	○
1-37		V-Zr		10	5		100	96	○

[0014]

[Table 2]

試料 番号	水素 透過性 金属箔	バリア層				金属 多孔質 支持体	水素透過量の変化 (相対値)		判定
		形成 方法	材質	気孔率 (%)	厚み (μm)		最初	3000h 経 過後	
1-38	Pd-Ag	真 空	TiN	10	5	Cr-Mo 鋼	100	98	○
1-39				10	5	純Ni	100	98	○
1-40				10	5	インコネ ル 600 (Ni 合金)	100	98	○
1-41				10	5	純Ti	100	98	○
1-42	V-Ni			10	5	インコネ ル 600	100	98	○
1-43	Pd-Ag	蒸 着	TiN+TiN	10	5+5	ス テ ン レ ス 製 穴 あ き 板	100	100	○
1-44			Al ₂ O ₃ +TiN	10	2+5		100	100	○
1-45			Al ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	10	2+2		100	100	○
1-46			Zr +Al ₂ O ₃	10	2+2		100	99	○
1-47			Mo+Ta	10	2+2		100	98	○
1-48			SiO ₂ +MgO	10	2+2		100	100	○
1-49			TiN+TiO ₂ +Mo	10	2+2+2		100	100	○
1-50			TiN+TiC +TiO ₂	10	2+2+2		100	100	○
比較材 1-1	Pd-Ag	-	-	-	-	ス テ ン レ ス 製 穴 あ き 板	100	45	×
1-2		イオン プレーテ イング 溶射	TiN	30	10		100	54	×
1-3				25	10		100	58	×
1-4		真 空 蒸 着	Ni Fe Ti Al	40	10		100	49	×
1-5				10	10		100	54	×
1-6				10	10		100	58	×
1-7				10	10		100	58	×
1-8				10	10		100	49	×

[0015]As shown in these Table 1 and Table 2, the fall of hydrogen permeation performance was able to be substantially controlled by establishing the barrier layer 7 between the hydrogen permeability metallic foil 9 and the metal porous support 5. However, when the result of the comparison material 1-2 to 1-4 is seen, even if it establishes the barrier layer 7, when the porosity of this barrier layer 7 is low, it turns out that the fall of hydrogen permeation performance is large. As for the above-mentioned barrier layer 7, it became clear from the result of this invention material 1-43 to 1-50 that the double layer could prevent the fall of hydrogen permeation performance effectively rather than a monolayer.

[0016][Example 2] It ranked second, and the hydrogen-separation-membrane member was pressed by the temperature of 900 **, and welding-pressure 1 kgf/cm², it joined, and bonding strength was evaluated. Below by 0.1 kgf/cm², since a possibility that leak may occur was during use [in / in bonding strength / the big environment of differential pressure], bonding strength considered the thing more than 0.1 kgf/cm² as success (O) in the judgment. The result is shown in Table 3.

[0017]

[Table 3]

試料 番号	水素 透過性 金属箔	水素透過性金属箔とバ リヤ層との間に形成さ れた金属層		バリヤ層		バリヤ層と金属多 孔質支持体との間 に形成された金属 層		接合 強度 (kgf/cm ²)	判定	
		材質	厚み (μm)	材質	厚み (μm)	材質	厚み (μm)			
本発明 材 2-1	Pd-Ag	Ni	1	TiN	5	—	—	6	○	
2-2			0.5		5			5	○	
2-3			0.2		5			2	○	
2-4			0.05		5			0.2	△	
2-5		Au	0.5		5			5	○	
2-6		Pt	0.5		5			5	○	
2-7		Ag	0.5		5			6	○	
2-8		Ti	0.5		5			8	○	
2-9		Al	0.5		5			5	△	
2-10		Pd	0.5		5			6	○	
2-11		Ag+Al	0.5		5			6	○	
2-12		Ag+Al	0.3+0.3		5			7	○	
2-13		—	—		5	Au	100	0.5	○	
2-14					5	Ag	100	1.5	○	
2-15					5	Pt	100	1.2	○	
2-16					5	Ni	100	1.5	○	
2-17					5	Ti	100	2	○	
2-18					5	Al	100	0.8	○	
2-19					5	Pd	100	1.0	○	
2-20		Au	0.5		5	Au	100	8	○	
2-21		Pt	0.5		5	Pt	100	8	○	
2-22		Ni	0.5		5	Ni	100	8	○	
2-23		Ti	0.5		5	Ti	100	9	○	
2-24		Al	0.5		5	Al	100	7	○	
2-25		Pd	0.5		5	Pd	100	8	○	
比較材 2-1	Pd-Ag	Ni	1	—	—	—	—	>10	—	
2-2		—	—	TiN	5	—	—	<0.1	×	
2-3		—	—	Al ₂ O ₃	5	—	—	<0.1	×	
2-4		Ni	0.02	TiN	5	—	—	<0.1	×	

[0018]As shown in the comparison material 2-2 of Table 3, when only the barrier layer 7 was established, it damaged by 50 times, but the endurance to start and stop improved between the hydrogen permeability metallic foil 9 and the barrier layer 7 by forming the metal layer 13 between the barrier layer 7 and the metal porous support 5 or in its both. As shown in the comparison material 2-4, even if it formed the metal layer 13, when the thickness was as thin as 0.02 micrometer, it became clear that bonding strength became low. Since there was no comparison material 1-1 of seven barrier layer, it was not a comparative object, but it published as a reference value.

[0019]

[Effect of the Invention]According to this invention, since the barrier layer which comprised few refractory metals or ceramics of the defect was established, it is lost that the metallic component contained in the hydrogen permeability metallic foil is directly spread in metal porosity support, and degradation of hydrogen permeation performance can be controlled.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is the perspective view which cut a part of hydrogen separation membrane concerning this invention.

[Drawing 2]It is a sectional view by the A-A line of drawing 1.

[Drawing 3]It is a sectional view showing the hydrogen separation membrane which formed the barrier layer of drawing 2 in two-layer.

[Drawing 4]It is a sectional view showing the hydrogen separation membrane in which the metal layer was formed between the barrier layer of drawing 2, and the hydrogen permeability metal membrane.

[Drawing 5]It is a sectional view showing the hydrogen separation membrane in which the metal layer was formed between the barrier layer of drawing 2, and metal porous support.

[Drawing 6]It is a perspective view showing the hydrogen-separation-membrane member which stuck hydrogen separation membrane on the periphery of a base pipe.

[Drawing 7]It is the perspective view which cut a part of conventional hydrogen separation membrane.

[Description of Notations]

1 and 21 Hydrogen separation membrane

3 Fine pores

5 Metal porous support

7 Barrier layer

9 Hydrogen permeability metallic foil

11 Circulating hole

13 Metal layer

23 Base pipe

25 Hydrogen-separation-membrane member

[Translation done.]

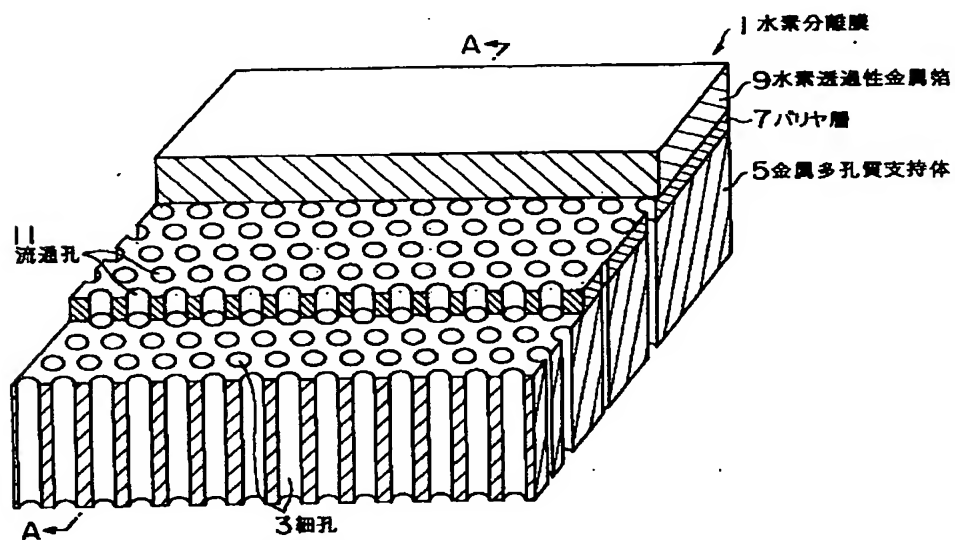
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

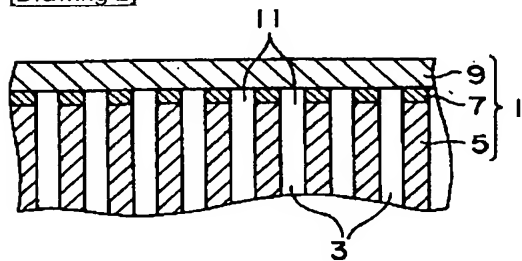
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

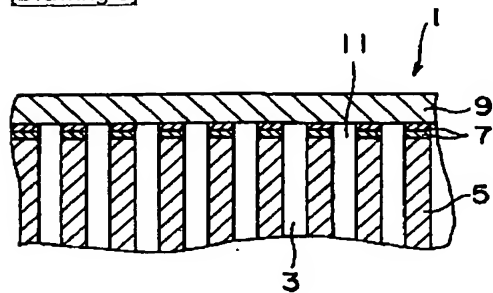
[Drawing 1]



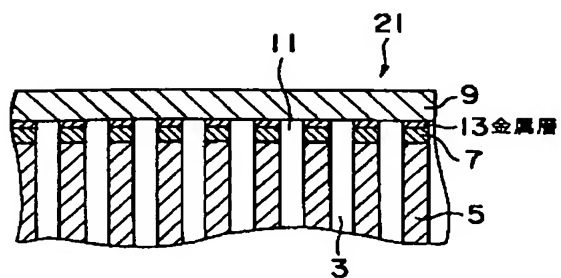
[Drawing 2]



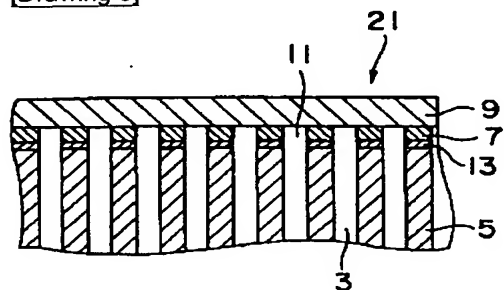
[Drawing 3]



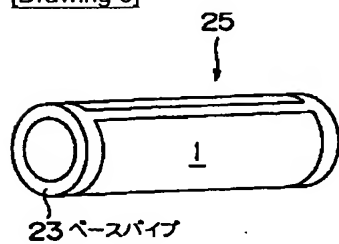
[Drawing 4]



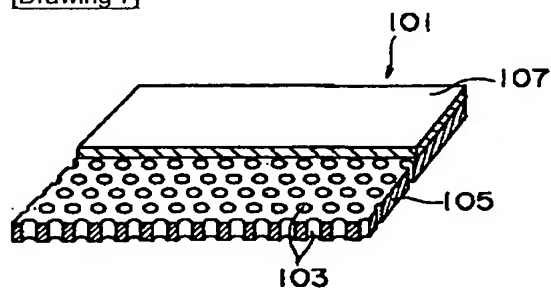
[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Drawing 7]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-286742

(P2001-286742A)

(43) 公開日 平成13年10月16日 (2001. 10. 16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
B 0 1 D 71/02	5 0 0	B 0 1 D 71/02	4 D 0 0 6
69/12		69/12	4 G 0 4 0
C 0 1 B 3/56		C 0 1 B 3/56	Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-107842(P2000-107842)

(22) 出願日 平成12年4月10日 (2000. 4. 10)

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 小林 敏郎

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(72) 発明者 高谷 英明

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(74) 代理人 100099623

弁理士 奥山 尚一 (外2名)

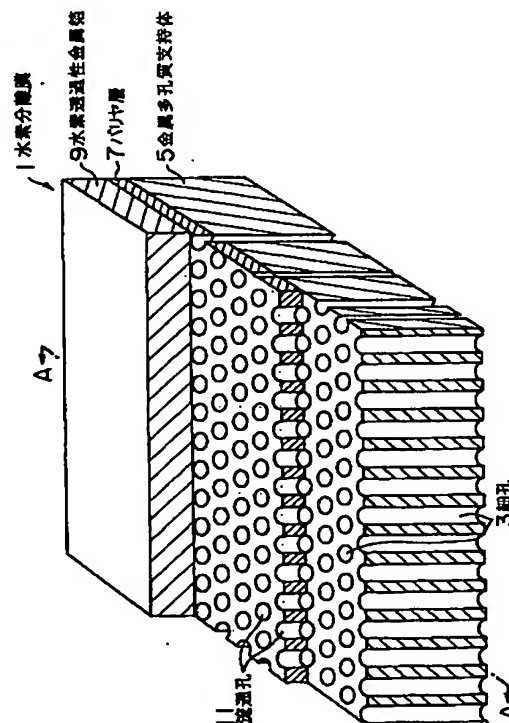
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素分離膜

(57) 【要約】

【課題】 長期間の間使用しても、水素透過性能が低下しにくい水素分離膜を提供する。

【解決手段】 複数の細孔3を有する金属多孔質支持体5と水素透過性金属箔9との間にバリア層7を設けた水素分離膜であって、上記バリア層7として、融点が1800℃以上である高融点金属、又は、Ti, Si, Al, Mg, Ca, Y, Zr, Hfの群から選択される1種以上の元素とN, C, O, Bの群から選択される1種以上の元素とからなり、かつ、気孔率が20%以下であるセラミックスを用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 複数の細孔を有する金属多孔質支持体と水素を透過させるための水素透過性金属箔との間にバリア層を設けた水素分離膜であって、上記バリア層として、融点が 1800℃ 以上の高融点金属を用いたことを特徴とする水素分離膜。

【請求項 2】 上記バリア層として、Ti, Si, Al, Mg, Ca, Y, Zr, Hf の群から選択される 1 種以上の元素と N, C, O, B の群から選択される 1 種以上の元素とからなり、かつ、気孔率が 20% 以下であるセラミックスを用いたことを特徴とする水素分離膜。

【請求項 3】 上記バリア層を単層又は複層に形成したことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の水素分離膜。

【請求項 4】 上記金属多孔質支持体とバリア層との間、又は上記水素透過性金属箔とバリア層との間に、Ag, Au, Pt, Al, Pd, Ni の群から選択される 1 種以上の元素からなる金属層を更に設けたことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の水素分離膜。

【請求項 5】 上記金属層を、単層又は複数層に形成したことを特徴とする請求項 4 に記載の水素分離膜。

【請求項 6】 上記金属層の厚さを 0.05～1 μm に形成したことを特徴とする請求項 4 又は 5 に記載の水素分離膜。

【請求項 7】 上記金属層を、上記金属多孔質支持体とバリア層との間、及び上記水素透過性金属箔とバリア層との間の双方に設けたことを特徴とする請求項 4～6 のいずれかに記載の水素分離膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高純度水素ガスの製造装置や精製装置に適用される水素分離膜に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から、高純度水素ガスの製造装置等又は燃料電池と組み合わせた発電システムには、高純度の水素を製造するために水素分離膜が用いられている。この従来の水素分離膜 101 は、図 7 に示すように、多数の細孔 103 を有する金属補強板を複数重ね合わせて金属多孔質支持体 105 を作製し、該金属多孔質支持体 105 の表面に水素透過性金属箔 107 を張り合わせたものである。該水素分離膜 101 を用いて水素を抽出する場合は、水素を含有する高圧力の原料ガスを上記水素分離膜 101 の金属多孔質支持体 105 側に接触させることによって、細孔 103 から原料ガス侵入させたのち、更に水素透過性金属箔 107 によって水素のみを透過させて高純度の水素を得ることができる。しかしながら、上記従来の水素分離膜 101 は、長期間使用すると水素透過性能が低下し、該水素分離膜 101 が用いられる発電システム等に要求される水素透過性能を満足しないことがあった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記課題を解決し、長期間の間使用しても、水素透過性能が低下しにくい水素分離膜を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明に係る水素分離膜は、上記目的を達成するため、複数の流通孔を有する金属多孔質支持体と水素透過性金属箔との間にバリア層を設けた水素分離膜であって、上記バリア層として、融点が 1800℃ 以上である高融点金属を用いている。上記バリア層がない場合は、金属多孔質支持体と水素透過性金属箔が接触するため、水素透過性金属箔に含有されている金属成分、例えば Pd 等が金属多孔質支持体中に拡散してしまい、水素透過性金属箔の水素透過性能が低下するおそれがある。しかし、上記バリア層を金属多孔質支持体と水素透過性金属箔との間に介在させることによって、水素透過性金属箔に含有されている金属成分が直接に金属多孔質支持体中に拡散することがなくなり、水素透過性能の劣化を防止することができる。さらに、バリア層として用いる金属については、1800℃ 以上の融点が必要であるが、2200～3400℃ が更に好ましい。

【0005】 また、本発明に係る水素分離膜の一態様では、上記バリア層として、Ti, Si, Al, Mg, Ca, Y, Zr, Hf の群から選択される 1 種以上の元素と N, C, O, B の群から選択される 1 種以上の元素とからなり、かつ、気孔率が 20% 以下であるセラミックスを用いている。上記バリア層は、高融点金属以外にもセラミックスを好適に用いることができる。また、上記気孔率は、低ければ低いほど望ましく、20% 以下、即ち、0～20% とする。なお、別の態様として、0% を超えて 20% 以下とすることも可能である。さらに、本発明に係る水素分離膜の別の態様では、上記バリア層を単層又は複層に形成している。このバリア層を真空蒸着、イオンレーティング、CVD 等の方法で形成する場合、その結晶粒界が欠陥となるおそれがあり、また、結晶は膜成長方向に成長するので結晶粒界も膜の成長方向につながる。そして、上記欠陥の存在場所は材質及び膜形成条件によって決まる結晶の大きさに依存する。従って、同種の膜を連続して積層させる場合に、欠陥が連続する可能性が高いのに対し、異種の膜を積層する場合は、結晶の大きさが異なるので、欠陥即ち結晶粒界の形成場所が不連続となる可能性が大きくなる。このため、バリア層を多層構造とすることによって連続欠陥が減少し、バリア層による拡散防止効果が増し、単層以上に水素透過性能の劣化を抑制することができる。

【0006】 そして、本発明に係る水素分離膜の更に別の態様では、上記金属多孔質支持体とバリア層との間、又は上記水素透過性金属箔とバリア層との間に、Ag, Au, Pt, Al, Pd, Ni の群から選択される 1 種以上の元素からなる金属層を更に設けている。上記金属

層を形成することによって、バリア層と金属多孔質支持体、又はバリア層と水素透過性金属箔との接合強度が大幅に向上し、高圧下においてもリークなどが発生するおそれがなくなる。また、本発明に係る水素分離膜の更に別の態様では、上記金属層を、単層又は複数層に形成している。なお、本発明に係る水素分離膜の更に別の態様では、上記金属層の厚さを0.05~1 μ mに形成している。さらに、本発明に係る水素分離膜の更に別の態様では、上記金属層を、上記金属多孔質支持体とバリア層との間、及び上記水素透過性金属箔とバリア層との間の双方に設けている。

【0007】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態について、図面を用いて詳細に説明する。図1は本発明の実施形態に係る水素分離膜の一部を切断した斜視図、図2は図1のA-A線による断面図である。この水素分離膜1は、多数の細孔3が厚さ方向に貫通して設けられた金属多孔質支持体5と、該金属多孔質支持体5の表面側に設けられたバリア層7と、該バリア層7の表面側に設けられた水素透過性金属箔9とから構成されている。また、バリア層7は、図2のように単層のものに限定されず、図3に示すように2層あるいは3層以上に形成しても良い。

【0008】上記金属多孔質支持体5は、材質が普通鋼やステンレス鋼等のFe合金、純Ni、Ni合金、純Ti、Ti合金、Cr合金などであり、その形状は、金網、不織布、板状体又はパイプに機械加工、打ち抜き又はエッチングなどによって細孔3を穿設したものなど種々の態様のものを用いることができる。上記バリア層7は、金属多孔質支持体5と水素透過性金属箔9との間に配設され、多数の流通孔11が厚さ方向に沿って設けられており、気孔率が小さい高融点金属又はセラミックスで形成されている。この高融点金属は、融点が1800℃以上の金属であり、例えばZr、Mo、Ta、W、Cr、Hf、Nb及びRuなどが挙げられる。また、上記セラミックスは、Ti、Si、Al、Mg、Ca、Y、Zr、Hfの群から選択される1種以上の元素とN、C、O、Bの群から選択される1種以上の元素とからなる化合物であり、例えばTiN、TiC、TiO₂、TiB、Si₃N₄、SiC、SiO₂、AlN、Al₂O₃、MgO、CaO、AlSiO₃、Y₂O₃、ZrO₂、TiAlN、MgO・Al₂O₃、2MgO・SiO₂などが挙げられる。また、バリア層7の厚さは0.5~20 μ mが好ましい。

【0009】さらに、上記水素透過性金属箔9は、Pd箔、Pdを含有する合金からなる箔、5族元素(V、Nb、Ta)の箔、該5族元素を含有する合金からなる箔が好適である。この水素透過性金属箔9の好ましい例としては、Pd合金、PdとAgからなる合金、Y及び希土類元素からなる群から選ばれる1種以上の金属とPd

とからなる合金、5族元素単体、2種以上の5族元素の合金、5族元素とNi、Co、Pd、Cu等の8族元素の合金、5族元素とTi、Mo、Ag、Au、Cuの合金金属の単層あるいは積層膜などが挙げられる。また、水素透過性金属箔9の厚さは0.5~20 μ mである。

【0010】上記水素分離膜1を用いて水素分離膜部材を作製する方法を説明する。平板型の形状を有する水素分離膜部材を作製する場合には、通気用の溝又は孔の開いたベース板上に上記水素分離膜1を重ね合わせて、ろう付け、拡散接合、シール溶接等により外周部を接合する。また、管型のものを作製する場合には、通気用孔が開いた管状のベースパイプの外周に水素分離膜1を巻き付け、その外周部にシール溶接を施す。

【0011】図4と図5は、上記水素透過性金属箔9と金属多孔質支持体5との間に、バリア層7に加えて、更に金属層13を設けた水素分離膜21を示す断面図である。この金属層13は、図4のように水素透過性金属箔9とバリア層7との間、又は、図5のように金属多孔質支持体5とバリア層7との間に形成する。また、これらの図に示すように単層であっても良いが、異なる材質の層を複数形成しても良く、さらに、水素透過性金属箔9とバリア層7との間、及び、金属多孔質支持体5とバリア層7との間の双方に配設しても良い。金属層13の材質は、Ag、Au、Pt、Al、Pd、Niの群から選択される1種以上の元素から構成する。この金属層13によって、上記バリア層7と水素透過性金属箔9の接合強度、又はバリア層7と金属多孔質支持体5の接合強度を高めることができ、差圧が大きい環境下における使用に際しても、リーク等が発生するおそれがなくなる。

【0012】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

【実施例1】水素透過性金属箔9と金属多孔質支持体5との間にバリア層7を設けた水素分離膜1を形成し、図6に示す管状のベースパイプ23に巻き付けて管状の水素分離膜部材25を作製した。この水素分離膜部材25に水素を含んだ混合ガスを550℃の温度下において3000時間流し続けた後に水素透過量を測定し、混合ガスを流す前の水素透過量と比較して相対評価をした。この結果を表1と表2に示すが、判定において、3000時間経過後の水素透過量の相対値が90以上の場合には○、60~89の場合は△、59以下の場合には×とした。ここで、紙面のスペースの関係上、実施例1の結果を形式的に表1と表2に分けたが、表2は表1に続くものである。また、上記水素透過性金属箔9、バリア層7及び金属多孔質支持体5の材質や、バリア層7の形成方法、気孔率(欠陥密度)及び厚みも、合わせて以下の表1と表2に示す。なお、参考のため、表1と表2の元素の融点を以下に示す。Zrが1852℃、Moが2617℃、Taが2998℃、Wが3380℃、Crが18

75℃、Niが1453℃、Feが1536℃、Tiが * 【0013】
1670℃、Alが660℃である。 * 【表1】

試料 番号	水素 透過性 金属箔	バリア層				金属 多孔質 支持体	水素透過量の変化 (相対値)		判定
		形成 方法	材質	気孔率 (%)	厚み (μm)		最初	3000h 経 過後	
本発明 材 1-1	Pd-Ag	熱CVD	TiN	7	10	ス テ ン レ ス 製 穴 あ き 板	100	100	○
1-2				15	10		100	73	△
1-3				イオン レー ティ ング	10		10	100	96
1-4		真 空 蒸 着			10		10	100	98
1-5				10	20		100	100	○
1-6				10	5		100	98	○
1-7				10	2		100	96	○
1-8				10	1		100	91	○
1-9				10	0.5		100	87	△
1-10			Zr	10	10		100	98	○
1-11			Mo	10	10		100	98	○
1-12			Ta	10	10		100	98	○
1-13			W	10	10		100	98	○
1-14			Cr	10	10		100	96	○
1-15			TiC	12	10		100	98	○
1-16			TiO ₂	11	10		100	98	○
1-17			TiB	13	10		100	98	○
1-18			Si ₃ N ₄	12	10		100	98	○
1-19			SiO ₂	12	10		100	98	○
1-20		SiC	12	10	100		98	○	
1-21		AlN	13	10	100		98	○	
1-22		Al ₂ O ₃	11	10	100		98	○	
1-23		MgO	12	10	100		98	○	
1-24		CaO ₂	12	10	100		98	○	
1-25		Y ₂ O ₃	12	10	100		98	○	
1-26		ZrO ₂	12	10	100		98	○	
1-27		HfO ₂	12	10	100		98	○	
1-28		AlSiO ₄	14	10	100		98	○	
1-29		ZrO ₂ ・SiO ₂	14	10	100		98	○	
1-30	純Pd	TiN	10	5	100	98	○		
1-31	Pd-Y		10	5	100	96	○		
1-32	純Nb		10	5	100	87	△		
1-33	純V		10	5	100	96	○		
1-34	純Ta		10	5	100	91	○		
1-35	V-Ni		10	5	100	97	○		
1-36	V-Ti		10	5	100	98	○		
1-37	V-Zr		10	5	100	96	○		

試料 番号	水素 透過性 金属箔	バリア層				金属 多孔質 支持体	水素透過量の変化 (相対値)		判定
		形成 方法	材質	気孔 率 (%)	厚み (μ m)		最初	3000h 経 過後	
1-38	Pd-Ag	真 空 蒸 着	TiN	10	5	Cr-Mo 鋼	100	98	○
1-39				10	5	純Ni	100	98	○
1-40				10	5	インコネ ル 600 (Ni 合金)	100	98	○
1-41				10	5	純Ti	100	98	○
1-42	V-Ni			10	5	インコネ ル 600	100	98	○
1-43	Pd-Ag		TiN+TiN	10	5+5	ス テ ン レ ス 製 穴 あ き 板	100	100	○
1-44			Al ₂ O ₃ +TiN	10	2+5		100	100	○
1-45			Al ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	10	2+2		100	100	○
1-46			Zr +Al ₂ O ₃	10	2+2		100	99	○
1-47			Mo+Ta	10	2+2		100	98	○
1-48		SiO ₂ +MgO	10	2+2	100		100	○	
1-49		TiN+TiO ₂ +Mo	10	2+2+2	100		100	○	
1-50		TiN+TiC +TiO ₂	10	2+2+2	100		100	○	
比較材 1-1	Pd-Ag	-	-	-	ス テ ン レ ス 製 穴 あ き 板	100	45	×	
1-2		イオン プレーテ ィング	TiN	30		10	100	54	×
1-3		溶射		25		10	100	58	×
1-4			40	10		100	49	×	
1-5		真 空 蒸 着	Ni	10		10	100	54	×
1-6			Fe	10		10	100	58	×
1-7			Ti	10		10	100	58	×
1-8			Al	10		10	100	49	×

【0015】これらの表1と表2から判るように、水素透過性金属箔9と金属多孔質支持体5との間にバリア層7を設けることによって、水素透過性能の低下を大幅に抑制することができた。ただし、比較材1-2～1-4の結果をみると、バリア層7を設けても、該バリア層7の気孔率が低い場合は水素透過性能の低下が大きいことが判る。さらに、本発明材1-43～1-50の結果から、上記バリア層7は、単層よりも複層の方が水素透過性能の低下を効果的に防止することができることが判明した。

【0016】[実施例2] 次いで、水素分離膜部材を、温度900℃、加圧力1kgf/cm²でプレスして接合し、接合強度を評価した。接合強度が0.1kgf/cm²以下では、差圧の大きな環境における使用中にリークが発生するおそれがあるため、接合強度が0.1kgf/cm²以上のものを判定において合格(○)とした。その結果を表3に示す。

【0017】

【表3】

試料 番号	水素 透過性 金属箔	水素透過性金属箔とバ リヤ層との間に形成さ れた金属層		バリヤ層		バリヤ層と金属多 孔質支持体との間 に形成された金属 層		接合 強度 (kgf/cm ²)	判定	
		材質	厚み (μm)	材質	厚み (μm)	材質	厚み (μm)			
本発明 材 2-1	Pd-Ag	Ni	1	TiN	5	—	—	6	○	
2-2			0.5		5			5	○	
2-3			0.2		5			2	○	
2-4			0.05		5			0.2	△	
2-5		Au	0.5		5			5	○	
2-6		Pt	0.5		5			5	○	
2-7		Ag	0.5		5			6	○	
2-8		Ti	0.5		5			8	○	
2-9		Al	0.5		5			5	△	
2-10		Pd	0.5		5			6	○	
2-11		Ag+Al	0.5		5			6	○	
2-12		Ag+Al	0.3+0.3		5			7	○	
2-13		—	—		5	Au	100	0.5	○	
2-14					5	Ag	100	1.5	○	
2-15					5	Pt	100	1.2	○	
2-16					5	Ni	100	1.5	○	
2-17					5	Ti	100	2	○	
2-18					5	Al	100	0.8	○	
2-19					5	Pd	100	1.0	○	
2-20		Au	0.5		5	Au	100	8	○	
2-21		Pt	0.5		5	Pt	100	8	○	
2-22		Ni	0.5		5	Ni	100	8	○	
2-23		Ti	0.5		5	Ti	100	9	○	
2-24		Al	0.5		5	Al	100	7	○	
2-25		Pd	0.5		5	Pd	100	8	○	
比較材 2-1	Pd-Ag	Ni	1	—	—	—	—	>10	—	
2-2		—	—	TiN	5	—	—	<0.1	×	
2-3		—	—	Al ₂ O ₃	5	—	—	<0.1	×	
2-4		Ni	0.02	TiN	5	—	—	<0.1	×	

【0018】表3の比較材2-2に示すように、バリヤ層7のみを設けた場合、50回で破損したが、水素透過性金属箔9とバリヤ層7との間、バリヤ層7と金属多孔質支持体5の間、又はその両方に金属層13を設けることにより、発停に対する耐久性が向上した。また、比較材2-4に示すように、金属層13を設けても、その厚さが0.02 μ mと薄い場合は接合強度が低くなることが判明した。なお、比較材1-1はバリヤ層7がないため、比較の対象ではないが、参考値として掲載した。

【0019】

【発明の効果】本発明によれば、欠陥の少ない高融点金属又はセラミックスから構成されたバリヤ層を設けたため、水素透過性金属箔に含有されている金属成分が直接に金属多孔質支持に拡散することがなくなり、水素透過性能の劣化を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る水素分離膜の一部を切断した斜視図である。

【図2】図1のA-A線による断面図である。

【図3】図2のバリヤ層を2層に形成した水素分離膜を示す断面図である。

【図4】図2のバリヤ層と水素透過性金属膜との間に金属層を形成した水素分離膜を示す断面図である。

【図5】図2のバリヤ層と金属多孔質支持体との間に金属層を形成した水素分離膜を示す断面図である。

【図6】ベースパイプの外周に水素分離膜を張り付けた水素分離膜部材を示す斜視図である。

【図7】従来の水素分離膜の一部を切断した斜視図である。

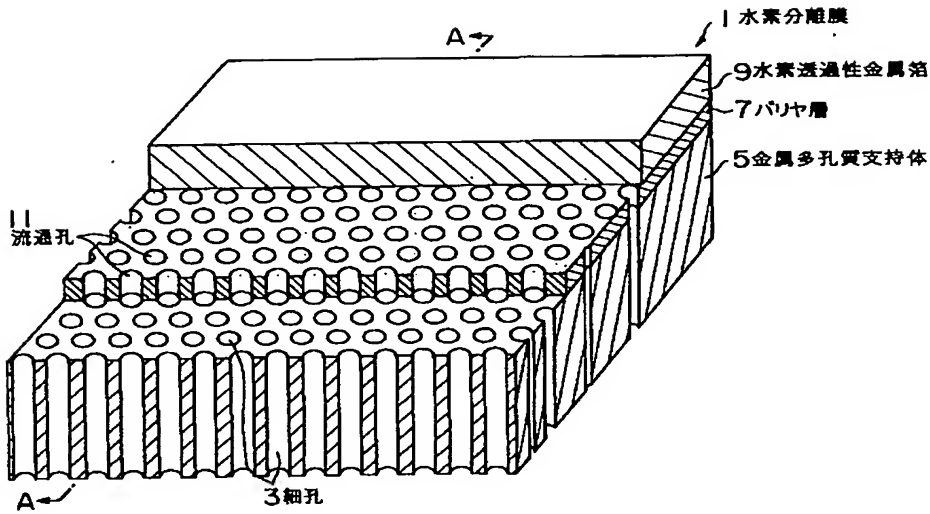
【符号の説明】

- 1, 21 水素分離膜
- 3 細孔
- 5 金属多孔質支持体
- 7 バリヤ層
- 9 水素透過性金属箔
- 11 流通孔
- 13 金属層
- 23 ベースパイプ

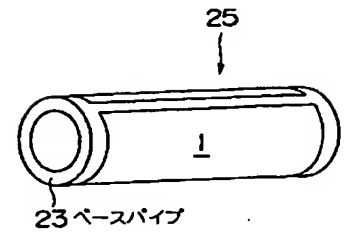
25 水素分離膜部材

11

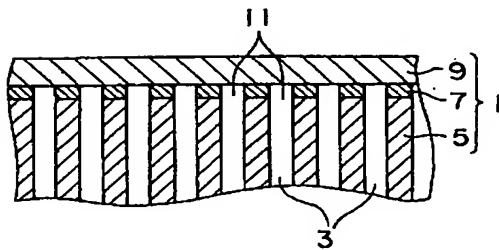
【図1】



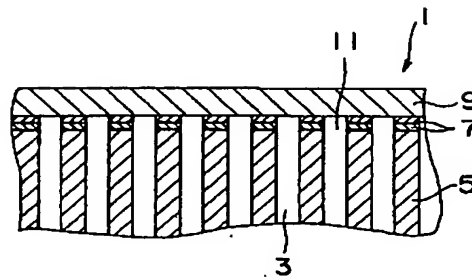
【図6】



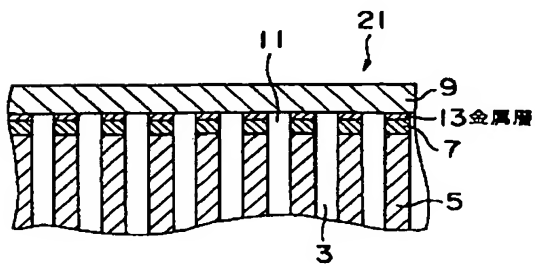
【図2】



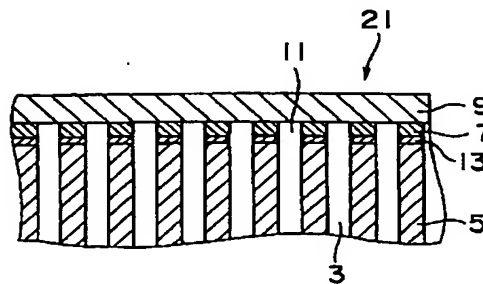
【図3】



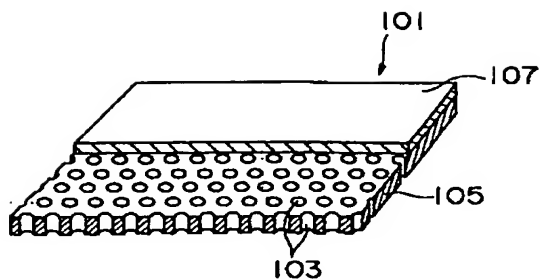
【図4】



【図5】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 中野 要治
広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号
三菱重工業株式会社広島研究所内
(72)発明者 小林 一登
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三
菱重工業株式会社内

Fターム(参考) 4D006 GA41 HA28 KE16Q MA02
MA03 MA06 MA08 MA24 MA31
MB16 MC01X MC02X MC03X
MC87 NA31 NA45 NA50 PA01
PB20 PB66 PC80
4G040 FA02 FB09 FC01 FD07 FE01